



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

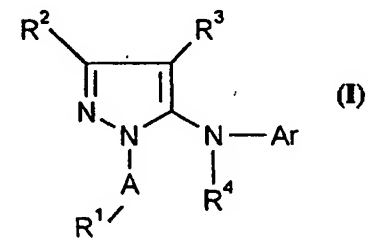
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 231/38, A01N 43/56	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08149 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03638 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. August 1996 (19.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 32 066.2 31. August 1995 (31.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIL, Markus [DE/DE]; Am Benthall 54, D-51381 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbütscherhof 15, D-42799 Leich- lingen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: **SUBSTITUTED 5-AMINOPYRAZOLS AND THEIR USE FOR CONTROLLING ANIMAL PESTS**

(54) Bezeichnung: **SUBSTITUIERTE 5-AMINOPYRAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON TIERISCHEN SCHÄDLINGEN**

(57) Abstract

New substituted 5-aminopyrazols have the formula (I), in which Ar stands for optionally substituted phenyl, nitro being excluded from the possible substituents, or for optionally substituted pyridyl; A stands for a direct bond or for optionally substituted alkylene; R¹ stands for optionally substituted cycloalkyl or cycloalkenyl; and R², R³ and R⁴ have the meanings given in the description. Also disclosed are processes for preparing these compounds and their use for controlling animal pests.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 5-Aminopyrazole der Formel (I), in welcher Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei Nitro als Substituent ausgenommen ist, oder für gegebenenfalls substituiertes Pyridyl steht, A für eine direkte Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Alkylen steht, R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkenyl steht, und R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

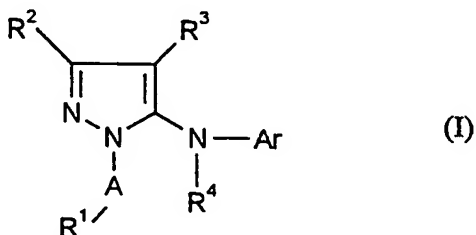
AM	Amenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

SUBSTITUIERTE 5-AMINOPYRAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON TIERISCHEN SCHÄDLINGEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 5-Aminopyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.

10 Es ist bekannt, daß bestimmte N-Heteroaryl-2-nitro-aniline, wie beispielsweise N-[1,3-Dimethylpyrazol-5-yl]-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin, fungizide und insektizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 0 478 974, WO 93/19 054). Die Wirksamkeit dieser Verbindungen ist jedoch unter bestimmten Umständen, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen, nicht immer ganz zufriedenstellend.

15 Es wurden neue substituierte 5-Aminopyrazole der Formel (I)



gefunden,

in welcher

20 Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei Nitro als Substituent ausgenommen ist, oder für gegebenenfalls substituiertes Pyridyl steht,

A für eine direkte Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Alkylen steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkenyl steht,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Hetaryl oder einen der Reste CO_2R^5 , $CXNR^6R^7$ oder $S(O)_nR^8$ stehen und

5 R^4 für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aralkyl, Aryloxy oder Aralkyloxy oder für einen der Reste $SO_2NR^6R^7$, SO_2R^9 , COR^{10} , $CH_2N(R^9)CO_2R^5$ oder $CH_2N(R^9)SO_2R^5$ steht, wobei

R^5 für Alkyl steht,

10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Heteroatome enthält,

R^8 für Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^9 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

15 R^{10} für Alkyl, Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aryloxy steht,

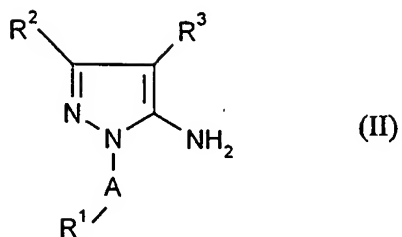
X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

n für 0, 1 oder 2 steht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man

20 a) die substituierten 5-Aminopyrazole der Formel (I) erhält, wenn man 5-Aminopyrazole der Formel (II)

- 3 -



in welcher

A, R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III)

5



in welcher

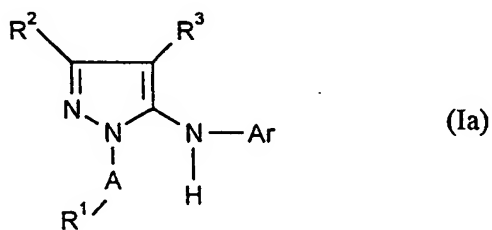
Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht,

10

in Gegenwart eines Säureakzeptors und in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels umgesetzt

und gegebenenfalls die so erhaltenen Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, Ar, R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

15

mit Verbindungen der Formel (IV)



(IV)

in welcher

R^{4-1} die oben für R^4 angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff besitzt und

5

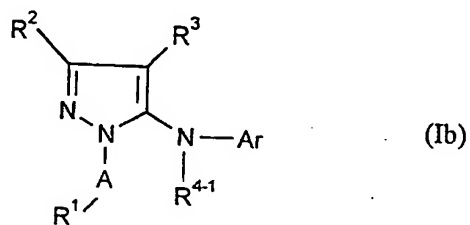
E für eine anionische Abgangsgruppe steht,

in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

und

b) substituierte 5-Aminopyrazole der Formel (Ib)

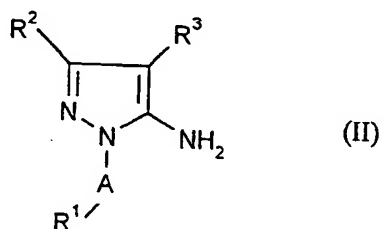
10



in welcher

A, Ar, R^1 , R^2 , R^3 und R^{4-1} die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Aminopyrazole der Formel (II)

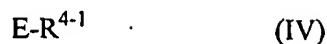


15

in welcher

A, R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

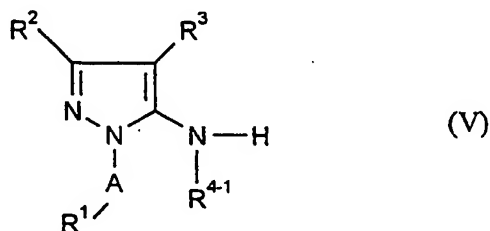
mit Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

E und R^{4-1} die oben angegebene Bedeutung haben,

5 in Gegenwart eines Säureakzeptors und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel (V)



in welcher

A, R^1 , R^2 , R^3 und R^{4-1} die oben angegebene Bedeutung haben,

10 anschließend mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

Ar und Hal die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in Gegenwart eines Säureakzeptors und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten 5-Aminopyrazole der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in den Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

20

Die erfindungsgemäßen substituierten 5-Aminopyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- 5 Ar steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Pyridyl.
- 10 A steht bevorzugt für eine direkte Bindung oder für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch Halogen oder durch gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiertes Phenyl substituiert ist.
- 15 R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch C₁-C₈-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder C₄-C₇-Cycloalkenyl.
- 20 R² und R³ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Ha-
- 25
- 30

logenalkylthio substituiertes Phenyl oder Thienyl oder für einen der Reste CO_2R^5 , CXNR^6R^7 oder $\text{S(O)}_n\text{R}^8$.

- 5 R^4 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, C_3 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Hydroxyalkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_3 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -Alkynyl, C_3 - C_8 -Halogenalkynyl, C_3 - C_8 -Hydroxyalkynyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_3 - C_8 -alkynyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiertes Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy
- 10 oder für einen der Reste $\text{SO}_2\text{NR}^6\text{R}^7$, SO_2R^9 , COR^{10} , $\text{CH}_2\text{N(R}^9\text{)CO}_2\text{R}^5$ oder $\text{CH}_2\text{N(R}^9\text{)SO}_2\text{R}^5$.
- R^5 steht bevorzugt für C_1 - C_8 -Alkyl.
- 15 R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen 5-bis 7-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls bis zu zwei zusätzliche Heteroatome aus der Reihe N, O und S enthält.
- R^8 steht bevorzugt für C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Halogenalkyl.
- 20 R^9 steht bevorzugt für C_1 - C_8 -Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl.
- R^{10} steht bevorzugt für C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy.
- X steht bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.
- 25 n steht bevorzugt für 0, 1 oder 2.
- Ar steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 -

- 5 C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Pyridyl.
- 10 A steht besonders bevorzugt für eine direkte Bindung oder für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkylen, das gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder durch gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl substituiert ist.
- 15 R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Halogenalkyl mit ein bis drei gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkylthio mit jeweils ein bis drei gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder C₅-C₇-Cycloalkenyl.
- 20 R² und R³ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl mit ein bis sechs gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Thienyl oder für einen der Reste CO₂R⁵, CXNR⁶R⁷ oder S(O)_nR⁸.
- 30

- 5 R^4 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl, für C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Benzyl oder Benzyloxy oder für einen der Reste SO_2R^9 , COR^{10} oder $CH_2N(R^9)CO_2R^5$.
- R^5 steht besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl.
- R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
- 10 R^8 steht besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl mit ein bis drei Halogenatomen aus der Reihe Fluor und Chlor.
- R^9 steht besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl.
- 15 R^{10} steht besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl.
- X steht besonders bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.
- n steht besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.
- 20 Ar steht ganz besonders bevorzugt für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Pyridyl.
- 25 A steht ganz besonders bevorzugt für eine direkte Bindung oder für eine der Gruppierungen $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(C_2H_5)-$ oder $-CH(CH_2Cl)-$.

- R^1 steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl.
- 5 R^2 und R^3 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Cyano, Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl oder für einen der Reste CO_2R^5 , $CXNR^6R^7$ oder $S(O)_nR^8$.
- 10 R^4 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 2-Propenyl, 2-Propinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, i-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl.
- R^5 steht ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl.
- R^6 und R^7 stehen ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- 15 R^8 steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, 1,1-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl.
- X steht ganz besonders bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.
- n steht ganz besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.
- 20 Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.
- 25 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

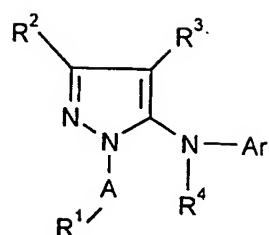
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 5 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

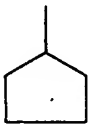
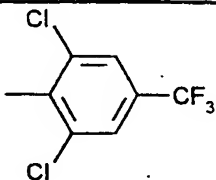
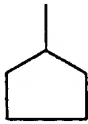
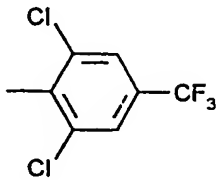
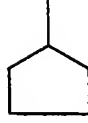
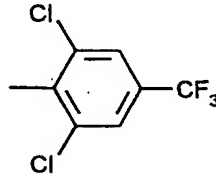
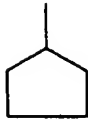
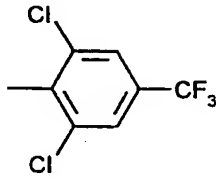
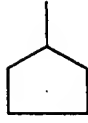
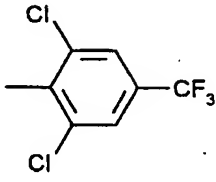
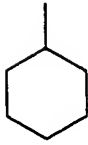
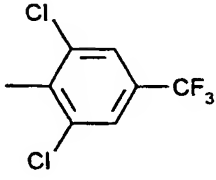
In den oben und nachstehend aufgeführten Restedefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl oder Alkenyl - auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie Alkoxy oder Alkylthio - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

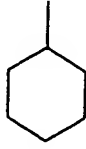
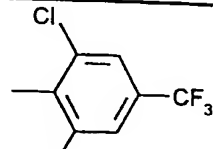
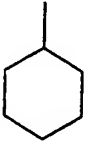
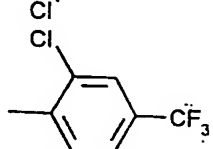

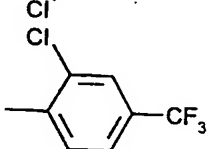

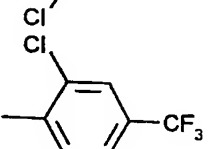

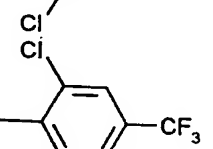

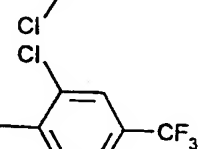

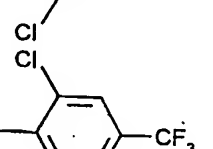
- 10 Im einzelnen seien außer den Herstellungsbeispielen die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen genannt:


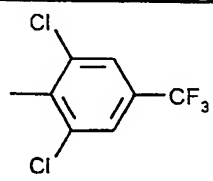

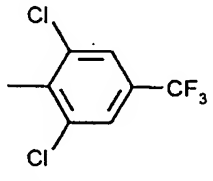

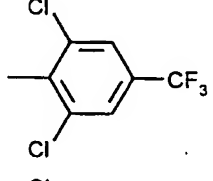

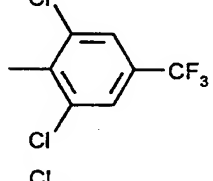

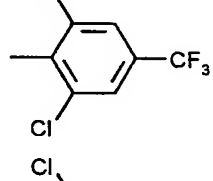

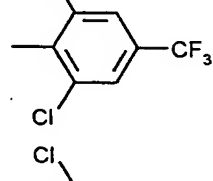

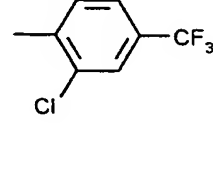
Tabelle 1

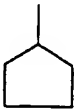
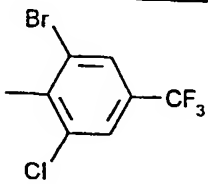
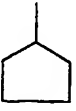
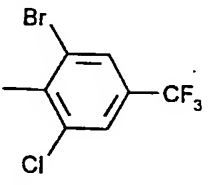

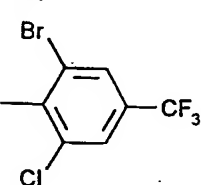

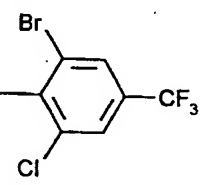

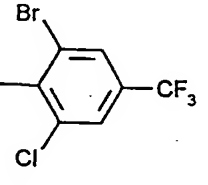

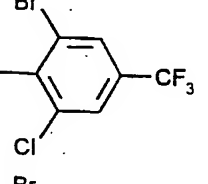

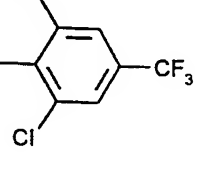



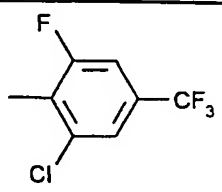

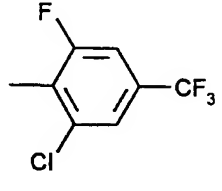
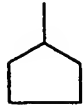
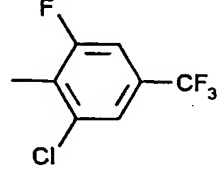
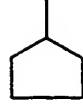
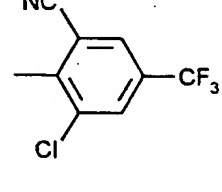
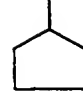
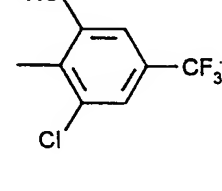
A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
-		CF ₃	CN	H	
-		CF ₃	CN	CH ₃	
-		Cl	CN	H	
-		SCH ₃	CN	H	
-		CH ₃	CN	H	

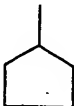
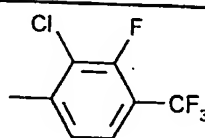
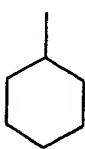
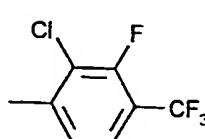

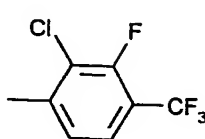

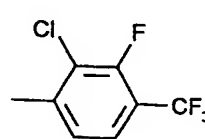
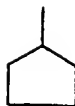
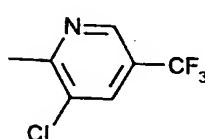

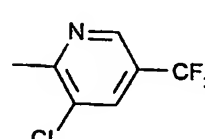
A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
-		4-ClC ₆ H ₄	CN	H	
-		CF ₃	Cl	H	
-		CF ₃	Br	H	
-		CF ₃	NO ₂	H	
-		CSNH ₂	CN	H	
-		Cl	CN	H	

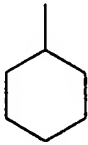
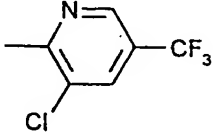
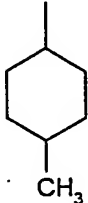
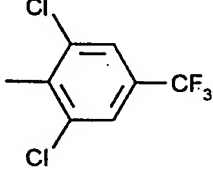
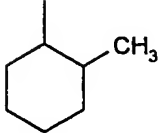
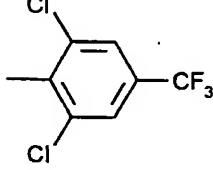
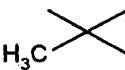
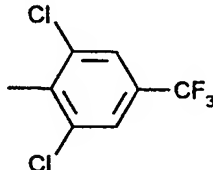
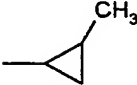
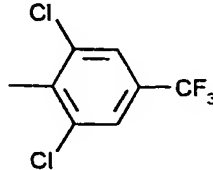
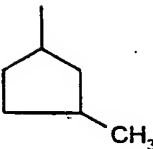
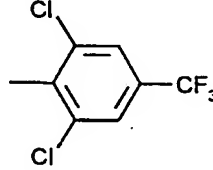
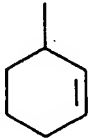
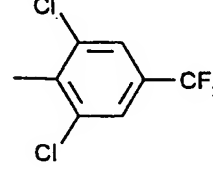
A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
-		CF ₃	Cl	H	
-		CF ₃	NO ₂	H	
CHCH ₃		CN	CN	CH ₃	
CHCH ₃		CF ₃	CN	H	
CH ₂		CN	CN	H	
CH ₂		CN	CN	CH ₃	
CH ₂		CF ₃	CN	H	

A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
CH ₂		CF ₃	CN	CH ₂ OC ₂ H ₅	
CH ₂		CF ₃	CN	COCH ₃	
CH ₂		Cl	CN	H	
CH ₂		Ph	CN	H	
CH ₂		CF ₃	Cl	H	
CH ₂		CF ₃	NO ₂	H	
CH ₂		CSNH ₂	CN	H	

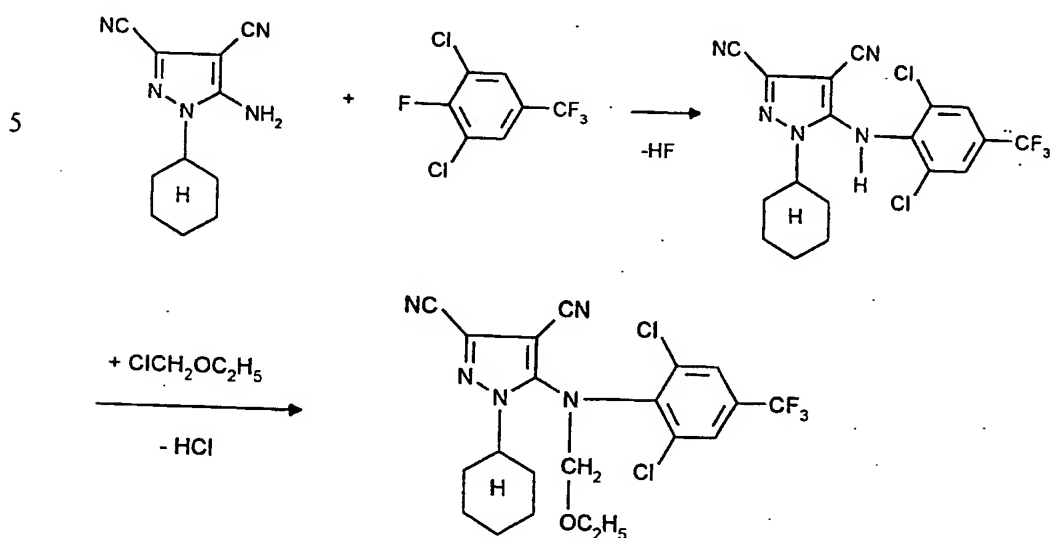
A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
-		CN	CN	H	
-		CF ₃	CN	H	
CHCH ₃		CN	CN	H	
CHCH ₃		CF ₃	CN	H	
CH ₂		CN	CN	H	
CH ₂		CF ₃	CN	H	
CH ₂		Cl	CN	H	

A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
CH ₂		CF ₃	CN	H	
CH ₂		CN	CN	H	
-		CN	CN	H	
-		CN	CN	H	
-		CF ₃	CN	H	

A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
-		CN	CN	H	
-		CN	CN	H	
CH ₂		CN	CN	H	
CH ₂		CF ₃	CN	H	
-		CF ₃	CN	H	
CH ₂		CF ₃	CN	H	

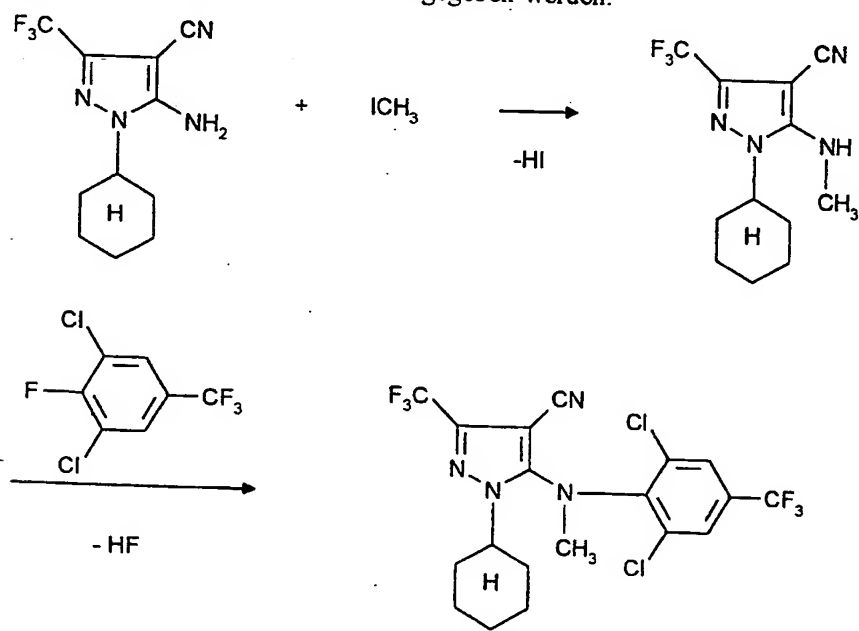
A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ar
-		CF ₃	CN	H	
-		CN	CN	H	
-		CN	CN	H	
CH ₂		CF ₃	CN	H	
CH ₂		CF ₃	CN	H	
-		CF ₃	CN	H	
-		CF ₃	CN	H	

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-cyclohexyl-3,4-dicyano-pyrazol, 1-Fluor-2,6-dichlor-4-trifluormethylbenzol und Chlormethylethylether als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-cyclohexyl-4-cyano-3-trifluormethyl-pyrazol, Iodmethan und 1-Fluor-2,6-dichlor-4-trifluormethylbenzol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

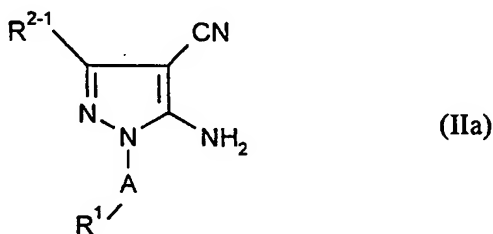
10



Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 5-Aminopyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

Die 5-Amino-pyrazole der Formel (II) sind teilweise bekannt. Sie können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Chem. Het. Comp. 17 (1981), 1; J. Org. Chem. 21 (1956), 1240; EP 0 201 852; EP 0 392 241; Chem. Ber. 95 (1962), 2871; J. Org. Chem. 29 (1964) 1915; Isv. Attad. Nauk SSR, Ser. Khim 11 (1990) 2583; J. Chem. Research (5) 1993, 76 und US 5 294 612).

Neu und ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind 5-Aminopyrazole der Formel (IIa)



in welcher

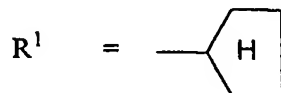
R^{2-1} für Chlor, Cyano, Trifluormethyl oder Pentafluorethyl steht und

R^1 und A die oben angegebene Bedeutung haben,

wobei die Verbindung mit

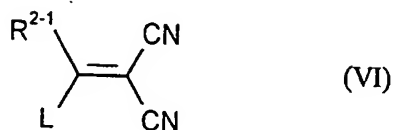
$R^{2-1} = CF_3$ und

A = direkte Bindung und



ausgenommen ist.

Die 5-Aminopyrazole der Formel (IIa) werden erhalten, indem man Verbindungen der Formel (VI)

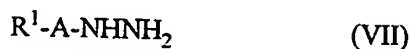


in welcher

5 R^{2-1} die oben angegebene Bedeutung hat und

L für Chlor oder Cyano steht,

mit Hydrazinen der Formel (VII)



in welcher

10 R^1 und A die oben angegebene Bedeutung haben,

oder mit deren Säureadditionssalzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

15 Die Verbindungen der Formel (VI) sind bekannt und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden (vgl. hierzu z.B. Zh. Org. Khim. 1981, 17, 268-272 und J. Org. Chem. 1967, 32, 1941-1944).

Die Hydrazine der Formel (VII) sowie deren Säureadditionssalze, wie beispielsweise Hydrochloride sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen Chemie.

20 Als Verdünnungsmittel zur Herstellung der 5-Aminopyrazole der Formel (IIa) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,

5 Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäureamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol oder basische Lösungsmittel wie Pyridin oder Triethylamin.

10 Das Verfahren zur Herstellung der 5-Aminopyrazole der Formel (IIa) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, beispielsweise Natriumhydroxid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-t-butylat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat oder tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, 15 Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Auch saure Reaktionshilfsmittel wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure sind gegebenenfalls von Vorteil.

20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Herstellung der 5-Aminopyrazole der Formel (IIa) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +130°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C.

25 Zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der 5-Aminopyrazole der Formel (IIa) setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (VI) im allgemeinen 1 bis 4 Mol, vorzugsweise 1 bis 2 Mol an Hydrazin der Formel (VII) und gegebenenfalls 1 bis 3 Mol, vorzugsweise 1 bis 2 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

30 Die außerdem bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

Hal steht in der Formel (III) vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Die Verbindungen der Formel (III) sind bekannt und/oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. EP 0 398 499, J. Org. Chem. 47 (1982) 2856; US 3 888 932; US 3 928 416).

Die weiterhin bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

E steht in der Formel (IV) vorzugsweise für Chlor, Brom, Iod, Acetoxy, Tosyl oder Mesyl.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind allgemein bekannte Substanzen der Organischen Chemie.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl-, Dibutylether, Glykoldimethylether, Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-eton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon oder Hexamethylendiphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate, wie Na-

- trium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat oder Calciumcarbonat, Alkali-
metallacetate, wie Natrium- oder Kaliumacetat, Alkalimetallalkoholate, wie Na-
trium- oder Kalium-tert.-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie
Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Di-
5 cyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-
benzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-
Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- oder 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-
Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU)
oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).
- 10 Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und
(b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen
10°C und 80°C.
- 15 Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden im allgemeinen unter Nor-
maldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermin-
dertem Druck zu arbeiten.
- 20 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden die je-
weils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Men-
gen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten
Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen wer-
den im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines
Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei
der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem
erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstel-
25 lungsbeispiele).
- 30 Die Verbindungen der Formel (Ia) sind auch erhältlich durch Umsetzung von 5-
Halogenpyrazolen mit entsprechend substituierten Anilinen. Die hierfür benötigten
5-Halogenpyrazole sind beispielsweise aus den Pyrazolen der Formel (II) durch
Diazotierung und anschließende Sandmeyer-Reaktion zugänglich, während sub-
stituierte Aniline in großer Zahl bekannt und vielfach käuflich oder leicht her-
zustellen sind, beispielsweise durch Reduktion entsprechender Nitroverbindungen.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- 5 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- 10 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
- Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- 15 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*
- 20 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

- 5 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

- 10 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatomia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae,
15 Panolis flammea, Spodoptera litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

- 20 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
25 Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

- 30 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

5 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

10 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

15 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp..

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus.

20 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochlaeriae*) oder gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) einsetzen.

25 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

5 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

10 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie 15 Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und 20 fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in 25 Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 5 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

10

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

15 **Fungizide:**

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-DichloroN-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

20

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastacidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

25 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,

30

- Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,
- 5 Guazatine,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
- Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
- 10 Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,
- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 15 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
- Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
- Quintozen (PCNB),
- 20 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
- Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram.

Bakterizide:

5 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

10 Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

15 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

20 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

25 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,
5 Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,
10 Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

RH 5992,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

15 Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumurion, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

20 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die
25 die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

- 5 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

- 10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

- 15 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

- Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..
20

- Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachyocerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp.,
25 Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

- Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..
30

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

- 5 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..
- 10 Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp.,
- 15 *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp..

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meer-
- 20 schweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung
- 25 möglich ist.

- Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel
- 30 durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und

Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

5 Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

10 Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

15 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpinii, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus
20 brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

25 Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwinensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze, wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

5 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

25 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

30 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer

flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

- 5 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölarartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölarartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.
- 10 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.
- 20 Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölarartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-
- 25 Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.
- 30 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

- 5 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

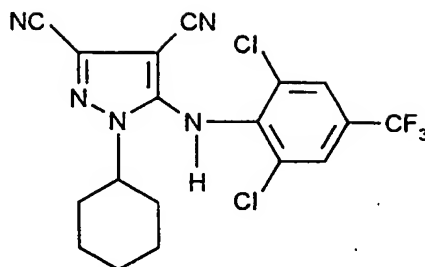
- 10 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

- 15 Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron,
sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on genannt.

- 20 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



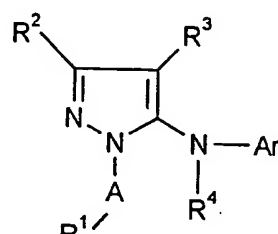
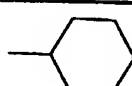
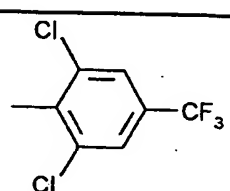

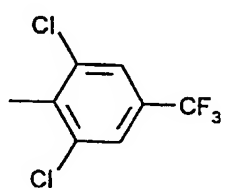
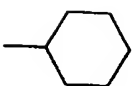
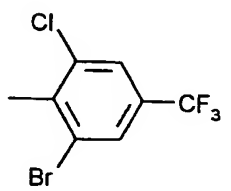
(Verfahren (a))

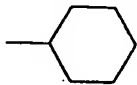
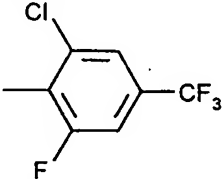
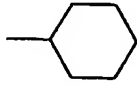
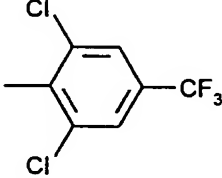
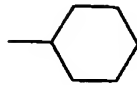
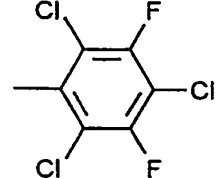
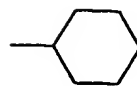
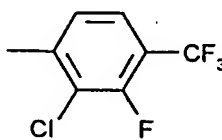
- 5 Zu 0,45 g (0,0148 Mol) Natriumhydrid (80%ige Mineralöldispersion) in 18 ml Dimethylformamid wird eine Lösung von 2 g (0,0074 Mol) 5-Amino-1-cyclohexyl-3,4-dicyano-pyrazol (Bsp. IIa-1) in 8 ml Dimethylformamid getropft. Man läßt 10 Minuten bei 25°C nachrühren und versetzt danach tropfenweise mit
- 10 einer Lösung von 3,45 g (0,0148 Mol) 1-Fluor-2,6-dichlor-4-trifluormethylbenzol in 8 ml Dimethylformamid. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 60°C gerührt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und chromatographisch über Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel gereinigt.

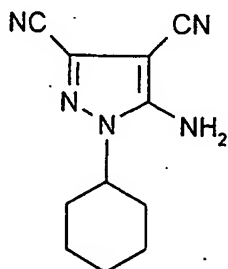
- Man erhält 1,95 g (56% der Theorie) N-(1-cyclohexyl-3,4-dicyano-pyrazol-5-yl)-
- 15 2,6-dichlor-4-trifluormethylanilin vom Schmelzpunkt 163°C.

Analog Beispiel 1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle A angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle A

<div style="text-align: center;">  (I) </div>							
Bsp.- Nr.	R ¹	A	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Fp. (°C)
2		-	CN	CN	H		150
3		-CH(CH ₃)-	CN	CN	H		134
4		-	CF ₃	CN	H		147

Bsp.- Nr.	R ¹	A	R ²	R ³	R ⁴	Ar	Fp. (°C)
5		-	CF ₃	CN	H		158
6		-	CF ₃	CN	H		168
7		-	CF ₃	CN	H		183
8		-	CF ₃	CN	H		131

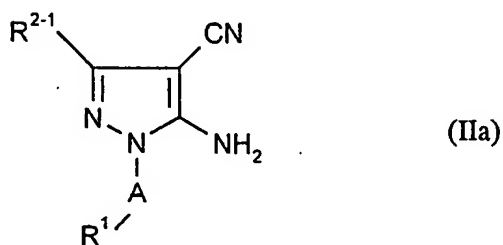
Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel (IIa)**Beispiel (IIa-1)**

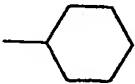
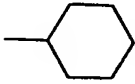
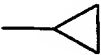
- 5 Zu einer Suspension von 6,50 g (0,043 Mol) Cyclohexylhydrazinhydrochlorid in 54 ml absolutem Ethanol werden 3,8 g (0,043 Mol) 45%ige Natronlauge getropft und anschließend bei 0°C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 5,5 g (0,043 Mol) Tetracyanoethylen in 70 ml Ethanol. Es wird 2 Stunden bei 25°C nachgerührt, die Reaktionslösung auf ein Drittel eingeeengt und in Wasser eingerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und luftgetrocknet.
- 10 Man erhält 4,42 g (38% der Theorie) 5-Amino-1-cyclohexyl-3,4-dicyano-pyrazol vom Schmelzpunkt 189°C (Zersetzung).

Analog Beispiel (IIa-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle B angegebenen Verbindungen der Formel (IIa) erhalten:

Tabelle B

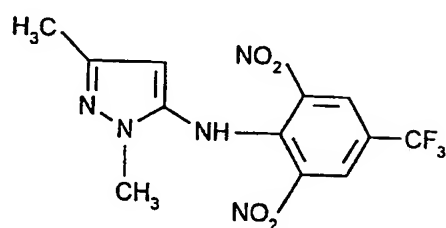
5



Bsp.-Nr.	R ¹	A	R ²⁻¹	Fp (°C)
IIa-2		-	CN	201-03
IIa-3		-	CF ₃	174
IIa-4		-CH(CH ₃)-	CN	140-41

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachfolgend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



- 5 Verbindung (A) bekannt aus WO 93/19054

Beispiel A**Phaedon-Larven-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven *Phaedon cochleariae* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.
- 15 In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen, während die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte.

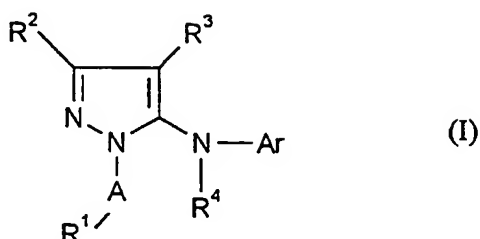
Beispiel B**Plutella-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe *Plutella maculipennis* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.
- 15 In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen, während die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

- 5 Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei Nitro als Substituent ausgenommen ist, oder für gegebenenfalls substituiertes Pyridyl steht,
- A für eine direkte Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Alkylen steht,
- 10 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkenyl steht,
- R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Hetaryl oder einen der Reste CO₂R⁵, CXNR⁶R⁷ oder S(O)_nR⁸ stehen und
- 15 R⁴ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aralkyl, Aryloxy oder Aralkyloxy oder für einen der Reste SO₂NR⁶R⁷, SO₂R⁹, COR¹⁰, CH₂N(R⁹)CO₂R⁵ oder CH₂N(R⁹)SO₂R⁵ steht, wobei
- R⁵ für Alkyl steht,
- 20 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Heteroatome enthält,

- R⁸ für Alkyl oder Halogenalkyl steht,
- R⁹ für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- R¹⁰ für Alkyl, Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Aryloxy steht,
- 5 X für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- n für 0, 1 oder 2 steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- 10 Ar für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Pyridyl steht,
- 15
- 20 A für eine direkte Bindung oder für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch Halogen oder durch gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiertes Phenyl substituiert ist,
- 25 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch C₁-C₈-Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,

C₁-C₄-Halogenalkylthio, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder C₄-C₇-Cycloalkenyl steht,

5 R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiertes Phenyl oder Thienyl oder für einen der Reste CO₂R⁵, CXNR⁶R⁷ oder S(O)_nR⁸ stehen,

10 R⁴ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Hydroxyalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₃-C₈-alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₃-C₈-Halogenalkynyl, C₃-C₈-Hydroxyalkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₃-C₈-alkynyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy oder für
15 einen der Reste SO₂NR⁶R⁷, SO₂R⁹, COR¹⁰, CH₂N(R⁹)CO₂R⁵ oder CH₂N(R⁹)SO₂R⁵ steht,

R⁵ für C₁-C₈-Alkyl steht,

20 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen 5- bis 7-gliedrigen Ring stehen, der gegebenenfalls bis zu zwei zusätzliche Heteroatome aus der Reihe N, O und S enthält,

R⁸ für C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht,

25 R⁹ für C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl steht,

30 R¹⁰ für C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenoxy steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

n für 0, 1 oder 2 steht.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- 5 Ar für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Pyridyl steht,
- 10
- 15
- 20 A für eine direkte Bindung oder für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder durch gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl substituiert ist,
- 25 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Halogenalkyl mit ein bis drei gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkylthio mit jeweils ein bis drei gleichen oder verschie-
- 30

denen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder C₅-C₇-Cycloalkenyl steht,

5 R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl mit ein bis sechs gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Thienyl oder für einen der Reste CO₂R⁵, CXNR⁶R⁷ oder S(O)_nR⁸ stehen,

15 R⁴ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, für C₁-C₄-Alkoxy-methyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Benzyl oder Benzyloxy oder für einen der Reste SO₂R⁹, COR¹⁰ oder CH₂N(R⁹)CO₂R⁵ steht,

R⁵ für C₁-C₄-Alkyl steht,

20 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,

R⁸ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl mit ein bis drei Halogenatomen aus der Reihe Fluor und Chlor steht,

25 R⁹ für C₁-C₄-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl steht,

R¹⁰ für C₁-C₄-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

n für 0, 1 oder 2 steht.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

5 Ar für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Pyridyl steht,

10 A für eine direkte Bindung oder für eine der Gruppierungen $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-$ steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. steht,

15 R² und R³ unabhängig voneinander für Chlor, Brom, Cyano, Trifluormethyl oder Pentafluorethyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl oder für einen der Reste CO_2R^5 , CXNR^6R^7 oder $\text{S}(\text{O})_n\text{R}^8$ stehen,

20 R⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 2-Propenyl, 2-Propinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, i-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl steht,

R⁵ für Methyl oder Ethyl steht,

R⁶ und R⁷ für Wasserstoff stehen,

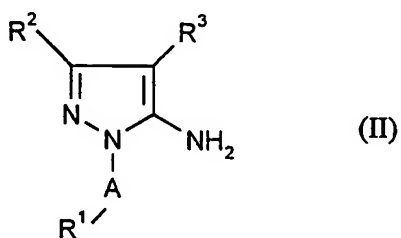
25 R⁸ für Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, 1,1-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

n für 0, 1 oder 2 steht.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

5 a) die Verbindungen der Formel (I) erhält, wenn man 5-Aminopyrazole der Formel (II)



in welcher

A, R¹, R² und R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

10 mit Verbindungen der Formel (III)



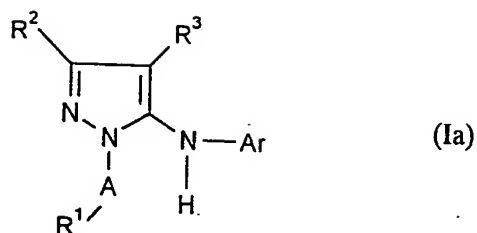
in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht,

15 in Gegenwart eines Säureakzeptors und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt

und gegebenenfalls die so erhaltenen Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, Ar, R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (IV)

5



in welcher

R⁴⁻¹ die in Anspruch 1 für R⁴ angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff besitzt und

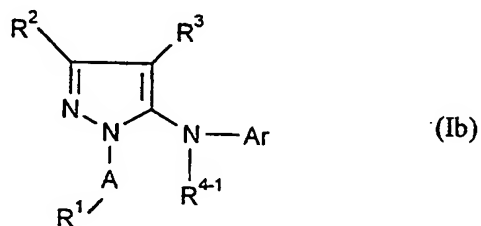
E für eine anionische Abgangsgruppe steht,

10

in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

oder

b) Verbindungen der Formel (Ib)

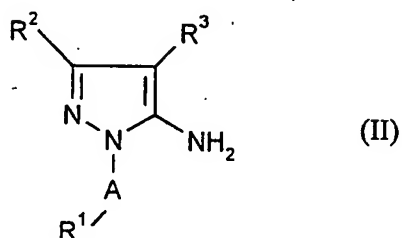


15

in welcher

A, Ar, R¹, R², R³ und R⁴⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Aminopyrazole der Formel (II)



in welcher

A, R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit Verbindungen der Formel (IV)

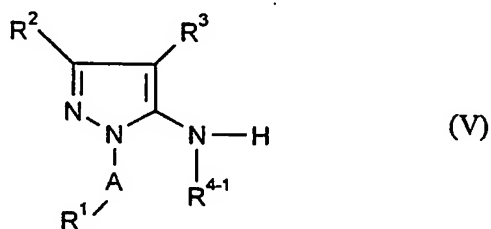


in welcher

E und R⁴⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

10

in Gegenwart eines Säureakzeptors und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel (V)



in welcher

A, R¹, R², R³ und R⁴⁻¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

15

anschließend mit Verbindungen der Formel (III)

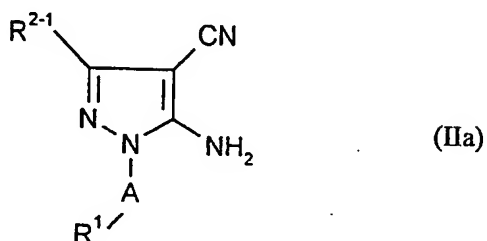


in welcher

Ar und Hal die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Säureakzeptors und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5 6. Verbindungen der Formel (IIa)



in welcher

R^{2-1} für Chlor, Cyano, Trifluormethyl oder Pentafluorethyl steht und

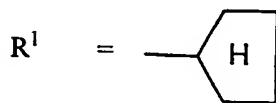
R^1 und A die oben angegebene Bedeutung haben,

10

wobei die Verbindung mit

$R^{2-1} = CF_3$ und

A = direkte Bindung und



ausgenommen ist.

15 7. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
10. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D231/38 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 11 43 515 B (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN) 14 February 1963 siehe Spalten 9-12, die Verbindungen Nr. 13, 14, 19 und 20 ---	1
X	DE 44 05 207 A (BAYER AG) 24 August 1995 see page 25; claim 1 see page 28; claim 7 ---	1-10
A	WO 93 19054 A (DOWELANCO) 30 September 1993 cited in the application see page 70 - page 73; claim 1 see page 34 - page 37; tables 8A,8B --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1996

Date of mailing of the international search report

10.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fink, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: nal Application No
PCT/EP 96/03638

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 5 488 055 A (KUMAR VIRENDRA ET AL) 30 January 1996 see column 13; example 11C -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: nal Application No
PCT/EP 96/03638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-B-1143515		NONE	
DE-A-4405207	24-08-95	AU-A- 1807595 WO-A- 9522530	04-09-95 24-08-95
WO-A-9319054	30-09-93	AU-A- 3934693 BR-A- 9305466 EP-A- 0586686 HU-A- 69739 JP-T- 7500116	21-10-93 20-12-94 16-03-94 28-09-95 05-01-95
US-A-5488055	30-01-96	WO-A- 9628446	19-09-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03638

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D231/38 A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 11 43 515 B (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN) 14. Februar 1963 siehe Spalten 9-12, die Verbindungen Nr. 13, 14, 19 und 20 ---	1
X	DE 44 05 207 A (BAYER AG) 24. August 1995 siehe Seite 25; Anspruch 1 siehe Seite 28; Anspruch 7 ---	1-10
A	WO 93 19054 A (DOWELANCO) 30. September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 70 - Seite 73; Anspruch 1 siehe Seite 34 - Seite 37; Tabellen 8A, 8B --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.12.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fink, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03638

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>US 5 488 055 A (KUMAR VIRENDRA ET AL)</p> <p>30. Januar 1996</p> <p>siehe Spalte 13; Beispiel 11C</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03638

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-B-1143515		KEINE	
DE-A-4405207	24-08-95	AU-A- 1807595 WO-A- 9522530	04-09-95 24-08-95
WO-A-9319054	30-09-93	AU-A- 3934693 BR-A- 9305466 EP-A- 0586686 HU-A- 69739 JP-T- 7500116	21-10-93 20-12-94 16-03-94 28-09-95 05-01-95
US-A-5488055	30-01-96	WO-A- 9628446	19-09-96

THIS PAGE BLANK (USPTO)